

THÈSE

présentée

A LA FACULTÉ DES SCIENCES DE L'UNIVERSITÉ DE LYON

pour obtenir

LE DIPLOME DE DOCTEUR DE SPÉCIALITÉ (3^e CYCLE)
DE CHIMIE (CHIMIE STRUCTURALE)

PAR

Marc ROUBIN

Licencié ès sciences physiques

Obtention et propriétés des oxynitrures de quelques métaux de transition

Soutenue le 12 Mars 1965, devant la Commission d'Examen.

MM. R. A. PÂRIS

Président

J. COLONGE

J.-C. MERLIN

} Examinateurs

LYON

Imprimerie BOSC Frères
42, quai Gailleton, 42

1965

THÈSE

présentée

A LA FACULTÉ DES SCIENCES DE L'UNIVERSITÉ DE LYON

pour obtenir

LE DIPLOME DE DOCTEUR DE SPÉCIALITÉ (3^e CYCLE)
DE CHIMIE (CHIMIE STRUCTURALE)

PAR

Marc ROUBIN

Licencié ès sciences physiques

Obtention et propriétés des oxynitrures de quelques métaux de transition

Soutenue le 12 Mars 1965, devant la Commission d'Examen.

MM. R. A. PÂRIS

Président

J. COLONGE

J.-C. MERLIN

}
Examineurs

LYON

Imprimerie BOSC Frères
42, quai Gaillon, 42

1965



UNIVERSITE DE LYON.

FACULTE DES SCIENCES .

Doyens honoraires.

MM. LONGCHAMBON, DOUIN, MOUSSA, GAUTHIER Henri.

Professeurs honoraires.

MM. LOCQUIN, de LARAMBERGUE, SOLLAUD, MENTZER, MOUSSA, JAFFARD, DOUIN, EYRAUD Henri, DEJARDIN, VIRET.

Doyen.

M. BRACONNIER

Assesseurs.

MM. MESNARD
BOIDIN

Professeurs .

MM. LONGCHAMBON	Minéralogie
PRETTRE	Chimie industrielle
COURTY	Chimie-Physique
KUHNER	Botanique
MALECOT	Mécanique rationnelle et appliquée
PÂRIS	Chimie minérale
AUMERAS	Chimie générale II
COLONGE	Chimie organique
JANIN	Physique générale
FLANDRIN	Géologie appliquée
BERNARD	Physique industrielle
DUFAY Jean	Astronomie
NIGON	Zoologie expérimentale
GAUTHIER Henri	Géologie générale
WAUTIER	Zoologie
CHOPIN	Chimie biologique
CUEILLERON	Chimie
BRACONNIER	Calcul différentiel et intégral
EYRAUD Charles	Chimie-Physique appliquée
SARAZIN	Physique nucléaire
BOIDIN	Microbiologie et Mycologie
PERES	Physiologie
MESNARD	Electronique
GRANDMONTAGNE	Physique
BOUTILLIER	Minéralogie
LAFOUCRIERE	Physique nucléaire théorique
DREUX	Chimie organique

Professeurs (suite).

MM. TEICHNER	Chimie industrielle
PAVANS de CECCATTY	Zoologie
MERLIN	Chimie analytique
DUFAY Maurice	Physique de l'Atmosphère
LUBET	Physiologie
PHILBERT	Physique nucléaire
COHEN-ADAD	Chimie
DAVID Louis	Géologie générale
CHANEL	Psychophysiologie
MAURY	Méthodes Mathématiques de la Physique
DEPRAZ	Physique nucléaire
GAUTHIER Jean	Chimie
GAUME	Physique expérimentale

Professeurs sans chaire.

MM. FERON	Mathématiques
LAFORGUE	Physique
LEGAY	Zoologie expérimentale S. P. C. N.
UZAN	Physique S. P. C. N.
CHENEVOY	Géologie appliquée
GINET	Zoologie
ASCH	Physique
MICHEL Pierre	Minéralogie
DUCET	Biologie végétale
Mlle MAITROT	Physique
MM. GEVIN	Géologie générale
PONASSE	Mathématiques
d'INCAN	Physique
LEFEBVRE	Mathématiques
PERNET	Mathématiques
CHERY	Physique
BERGEON	Physique C. S. U.
Mlle GAUTHERON	Chimie biologique

Maîtres de Conférences.

Mme ERICSON	Physique générale
MM. MARTEL	Mécanique
MATHIEU	Mécanique des Fluides
ERBEIA	Physique

Maîtres de Conférences (suite).

MM. DESCOTES	Chimie organique
PICARD Philippe	Mathématiques
LEMOIGNE	Botanique
DEMARCO	Géologie générale
MICHEL Georges	Biochimie
LEBRETON	Biologie végétale
DAVID Jean	Biologie animale
TOUSSET	Chimie propédeutique
FEUVRAIS	Physique Electricité
PICARD Claude	Mathématiques
SCHMITT	Physique M. P. C.
LAURENT	Chimie organique
ROT	Mathématiques
BETHOUX	Mathématiques
Mlle CALAIS	Mathématiques C. S. U.
M. GUSAKOW	Physique
Mlle THOMAS	Chimie minérale

Maître de Conférences adjoint.

M. PIERRON	Chimie
------------	--------

Conseiller Administratif.

M. BURNET.

Secrétaire Principal Honoraire.

M. ROUX.

I N T R O D U C T I O N .

On sait depuis longtemps que la présence d'azote dans le réseau cristallin d'un métal rend ce dernier plus dur et plus cassant. Si ce sont là des caractéristiques peu recherchées en général pour l'emploi des métaux, les matériaux durs et réfractaires que constituent les nitrures métalliques ont suscité par contre un intérêt croissant depuis quelques décades. En outre, le caractère semi-métallique de telles combinaisons leur confère des propriétés électriques intéressantes qui font, depuis quelques années, l'objet de recherches actives. Enfin, des systèmes plus complexes obtenus par introduction d'oxygène ou de carbone dans le réseau cristallin d'un nitrure métallique commencent à retenir l'attention en raison de leurs caractéristiques physiques nouvelles.

Parmi les voies d'obtention des nitrures métalliques, on a signalé depuis longtemps la nitruration par l'azote ou l'ammoniac de composés oxygénés du métal et principalement des oxydes. Cette technique conduit le plus souvent à des oxynitrures.

D'autre part, certains travaux récents effectués au Laboratoire de Chimie Minérale de la Faculté des Sciences de LYON ont montré comment on pouvait obtenir des oxydes métalliques très réactifs (23)(13), et que ces derniers pouvaient être en particulier très aisément transformés en carbures par action du méthane (19). Il était donc naturellement tentant d'étudier la nitruration de telles phases réactives obtenues par pyrolyse de sels minéraux ou organiques ainsi que d'hydroxydes.

L'objet du présent travail est précisément d'appliquer une telle méthode d'obtention de nitrures et d'oxynitrures en la limitant à quelques métaux de transition des groupes IVa, Va et VIa du Tableau Périodique : le titane, le vanadium, le niobium et le chrome. Il est manifeste que ce sont les nitrures de tels éléments de transition qui présentent à

l'heure actuelle le maximum d'intérêt. Nous n'avons pas jugé utile de reprendre l'étude des nitrures de molybdène et de tungstène déjà très étudiés et dont la formation suivant le procédé que nous avons mis en œuvre, revient à la nitruration du métal. Quant à ceux du zirconium, hafnium et tantale ils nécessitent, lorsqu'on veut les produire isolément, des conditions de travail qui s'écartent de celles décrites dans la présente étude.

Dans un premier chapitre, nous rappellerons quelques caractéristiques et les voies d'obtention les plus générales des nitrures métalliques. Il y sera fait également allusion aux prévisions thermodynamiques de la nitruration des oxydes métalliques par l'ammoniac ou par l'azote.

Nos propres techniques expérimentales et analytiques feront l'objet du deuxième chapitre. Il y sera mis en évidence la difficulté particulière que présente une détermination précise de la teneur en azote des phases obtenues.

Le troisième chapitre exposera les résultats essentiels de notre étude en précisant la nature des phases qui se forment suivant les conditions expérimentales choisies. De tels résultats seront évidemment comparés à ceux des travaux antérieurs.

Dans un quatrième et dernier chapitre seront relatées les intéressantes modifications que subissent nos phases sous l'influence de traitements thermiques prolongés en atmosphère d'hydrogène.

Le présent travail a été effectué au Laboratoire de Chimie Minérale de la Faculté des Sciences de LYON, sous la direction de Monsieur Jacques PÂRIS que nous tenons à remercier ici tout particulièrement pour les conseils judicieux qu'il n'a cessé de nous apporter et pour les discussions et critiques journalières dont il nous a fait bénéficier.

Que Monsieur le Professeur René PÂRIS, qui nous a accueilli dans son Laboratoire et qui a bien voulu présider notre Jury d'examen, trouve ici l'expression de toute notre reconnaissance. Que Messieurs les Professeurs COLONGE et MERLIN qui ont accepté d'examiner notre Mémoire trouvent ici l'expression de notre respectueuse gratitude.

Nous ne saurions enfin oublier l'aide que nous a apportée Madame MOSONI dans l'exécution des très nombreux diagrammes de diffraction X dont nous avons eu besoin. Nous l'en remercions très sincèrement.

CHAPITRE I.

INTRODUCTION BIBLIOGRAPHIQUE
SUR LES CARACTERISTIQUES PRINCIPALES ET
LES VOIES D'OBTENTION LES PLUS GENERALES
DES NITRURES METALLIQUES.

Avant d'aborder l'exposé de nos propres recherches, nous avons jugé utile, dans le présent chapitre, d'indiquer les caractéristiques principales des nitrures métalliques étudiés, de résumer leurs voies d'obtention les plus générales et de discuter sommairement leurs conditions de formation.

1. - CARACTERISTIQUES DES NITRURES ETUDIES.

1.1. - Structure.

Par certaines de leurs propriétés (conductibilité électrique) les nitrures des métaux de transition peuvent être assimilés à des composés métalliques ; par d'autres caractéristiques (point de fusion élevé, dureté) ils s'apparenteraient aux composés covalents ; en fait la nature exacte de la liaison chimique existant entre les différents éléments constitutifs d'un nitrure n'est pas encore complètement élucidée (8)(9)(10)(11)(36).

Leur structure cristalline est, par contre, beaucoup mieux connue et l'on admet généralement que ces phases sont représentées par un empilement compact (cubique faces centrées ou hexagonal) d'atomes de métal et d'azote. Dans de telles structures, on ne sera pas surpris de constater l'existence de "domaines d'homogénéité" où la composition de la phase peut varier dans certaines limites sans modifier la nature du réseau cristallin. Enfin, il nous faut mentionner la possibilité de substitution partielle ou totale des atomes d'azote par des atomes d'oxygène ou de carbone, conduisant aux oxynitrures et carbonitrures métalliques en général isomorphes du nitrure, du carbure ou de l'oxyde.

Nous présentons dans le tableau I les caractéristiques cristallographiques des différents nitrures que nous avons étudiés. Ces données sont tirées d'une documentation américaine récente (12)

Les oxynitrures métalliques retiendront plus spécialement notre attention puisque, comme nous le verrons par la suite, ils peuvent intervenir au cours de la préparation des nitrures. En général, c'est dans le cas des réseaux cubiques faces centrées que la substitution de l'azote par l'oxygène est la plus fréquente.

Selon EPELBAUM et al. (16) la miscibilité serait complète entre le monoxyde de vanadium VO et le nitrure VN ; le paramètre cristallin des solutions solides varie linéairement en fonction du pourcentage moléculaire de nitrure (Fig. 1a).

Par contre, dans le système TiO-TiN, SCHMITZ - DUMONT et al. (26) observent une variation continue du paramètre cristallin entre 0 et 60 % moles de TiN ; à partir de cette valeur le paramètre devient constant et égal à celui de TiN comme si le système présentait une lacune de miscibilité (Fig. 1b).

Quant au nitrure de niobium, BRAUER (21) estime que, seule, la phase δ - NbN peut dissoudre jusqu'à 5 % en poids d'oxygène dans son réseau cubique dont le paramètre passe de 4,39 Å à 4,32 Å ; les oxynitrures signalés par SCHÖNBERG (20) n'ont pu être retrouvés par BRAUER qui met en doute leur existence.

Le nitrure de chrome CrN, pour sa part, ne semble pas donner naissance à des oxynitrures.

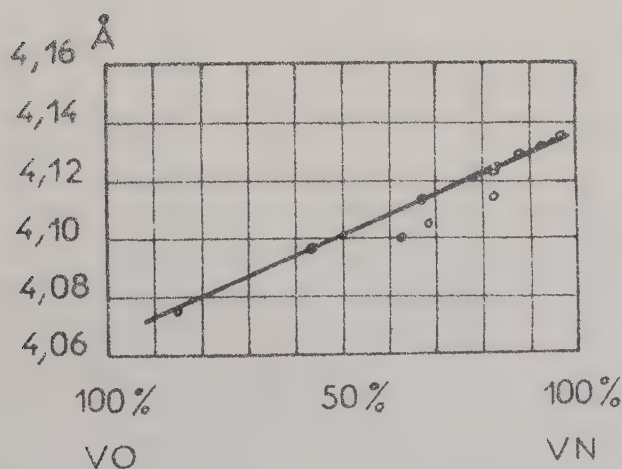


Fig. 1a

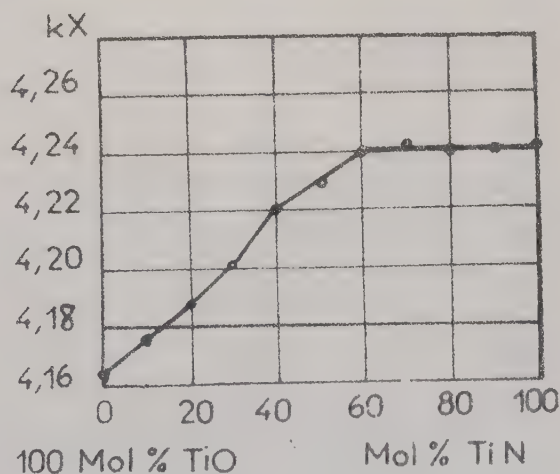


Fig. 1b

TABLEAU I.

Métal	Phase	Système cristallin	Domaine de composition	Paramètres cristallins
Ti	TiN	CFC	Ti N _{1,00}	a = 4,244 Å
			Ti N _{0,38}	a = 4,221 Å
V	V N	CFC	V N _{1,00}	a = 4,139 Å
			V N _{0,72}	a = 4,066 Å
	V ₂ N	H	V N _{0,50}	a = 2,839 Å c = 4,560 Å
			V N _{0,48}	a = 2,823 Å c = 4,545 Å
Nb	ε	H	Nb N _{1,00}	a = 2,959 Å c = 11,271 Å
	δ'	H	Nb N _{0,95}	a = 2,968 Å c = 5,549 Å
	δ	CFC	Nb N _{0,98}	a = 4,392 Å
			Nb N _{0,88}	a = 4,381 Å
	γ	T	Nb N _{0,79}	a = 4,386 Å c = 4,335 Å
			Nb N _{0,75}	a = 4,385 Å c = 4,310 Å
	β	H	Nb N _{0,50}	a = 3,056 Å c = 4,995 Å
			Nb N _{0,40}	a = 3,056 Å c = 4,957 Å
Cr	Cr N	CFC	?	a = 4,149 Å
	Cr ₂ N	H	Cr N _{0,50}	a = 4,805 Å c = 4,480 Å
			Cr N _{0,38}	a = 4,786 Å c = 4,463 Å

CFC : cubique faces centrées

H : hexagonal

T : tétragonal

1.2. - Stabilité.

La force de la liaison unissant les atomes d'azote aux atomes métalliques varie d'un nitrure à l'autre. En effet, soumis à des chauffages à des températures supérieures à 1000°C sous vide, ou en atmosphère inerte, les nitrures métalliques peuvent perdre de l'azote. On s'aperçoit alors que la stabilité thermique décroît lorsqu'on passe des nitrures des éléments du groupe IVa à ceux du groupe VIa de la classification périodique.

Nous rassemblons, dans le tableau II les stabilités des différents nitrures métalliques étudiés et les conditions dans lesquelles elles ont été déterminées.

TABLEAU II.

Nitrure	Pression azote atm	Phase obtenue	Conditions du traitement thermique	Références
TiN	$4,6 \cdot 10^{-10} (*)$	TiN	1500°K sous vide	(34)
VN	$2,6 \cdot 10^{-1} (*)$	V ₂ N	1500°K sous vide	(17)
εNbN	?	γ NbN	1500°K vide	(22)
εNbN	?	δ-NbN	>1500°K azote	(22)
CrN	10	Cr	1500°K	(35)
Cr ₂ N	$2 \cdot 10^{-2}$	Cr	1500°K	(35)

(*) Les pressions d'azote sont calculées d'après les relations suivantes :

pour le titane : $\log p_{N_2} = -2,7859 \cdot 10^4 T^{-1} - 0,40 \cdot 10^{-4} T + 7,963$

pour la vanadium : $\log p_{N_2} = -2,916 \cdot 10^3 T^{-1} + 0,521$.

Dans les travaux antérieurs, nous n'avons pas trouvé beaucoup de renseignements sur la stabilité thermique des oxynitrures de titane et de vanadium. BRAUER (21) a montré récemment que les oxynitrures de niobium, soumis à des chauffages à des températures égales ou supérieures à 1000°C, en atmosphère d'azote, d'argon, ou sous vide, se décomposent en oxyde NbO₂ et nitrures simples (ε - δ - γ et δ').

2. - PRINCIPALES VOIES D'OBTENTION DES NITRURES.

L'examen détaillé des différentes préparations des nitrures métalliques sortirait du cadre de notre travail. Par contre, en nous inspirant d'études bibliographiques exhaustives et récentes (8)(9), nous nous contenterons de dégager, dans l'optique de nos recherches, les aspects essentiels du problème en classant les méthodes de préparation et en étudiant les facteurs influençant la pureté des produits obtenus.

2.1. - Méthodes de préparation.

Les méthodes de préparation des nitrures consistent à faire réagir de l'azote ou de l'ammoniac, mélangé éventuellement à de l'hydrogène sur un métal ou un composé de celui-ci. Nous distinguerons alors deux groupes de méthodes :

- 1) celles qui font appel aux oxydes métalliques ;
- 2) celles qui consistent à partir de métaux ou de composés métalliques non oxygénés.

2.1.1. - Obtention des nitrures à partir des oxydes métalliques.

La connaissance déjà ancienne des oxydes, l'état de grande pureté dans lequel on peut les trouver à l'état naturel ou les fabriquer avec un prix de revient souvent modéré, justifient leur rôle prépondérant de matière première jouée dans la synthèse minérale. Il n'est donc pas étonnant que l'on ait d'abord songé à s'adresser à de tels composés pour obtenir des nitrures.

FRIEDRICH et SITTING, en 1925 (31), en faisant passer de l'azote sur un mélange intime de carbone et d'oxydes métalliques (Ti - V - Nb), porté à 1250°C ont réussi à préparer les nitrures de titane, vanadium et niobium. Le carbone interviendrait comme réducteur et la réaction pourrait s'écrire :



L'oxyde mis en jeu peut provenir également de la décomposition d'un sel métallique. Ainsi EPELBAUM (14) et HAHN (15) obtiennent du nitrure de vanadium par pyrolyse en atmosphère d'azote ou d'ammoniac à une température supérieure à 1100°C du métavanadate d'ammonium.

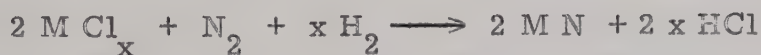
2.1.2. - Obtention des nitrures à partir de métaux ou de composés non oxygénés.

Plus récemment il a été possible d'obtenir les métaux de transition souvent à l'état très pur. Leurs hydrures étaient également faciles à préparer. Aussi, un certain nombre de nitrures ont pu être préparés par action de l'azote ou de l'ammoniac sur des poudres de métal ou d'hydruure. Nous rassemblons dans le tableau III les conditions de fabrication d'un certain nombre de nitrures suivant cette voie.

TABLEAU III.

Métal	Nitrure obtenu	Température nitruration	Agent de nitruration	Références
Ti	Ti N	1200	N ₂	(8)
TiH	Ti N	1800 - 1900	N ₂	(27)
Ti	Ti N	1000	NH ₃	(12)
V	V N	1650	N ₂	(27)
V	V N	1200	NH ₃	(17)
Nb	ε Nb N	1200	N ₂	(12)
Nb	δ Nb N	1400	N ₂	(12)
Cr	Cr N	900	N ₂	(12)
Cr	Cr ₂ N	1200	N ₂	(12)

Un procédé assez général mais de réalisation coûteuse à l'échelle industrielle consiste à faire réagir en phase gazeuse de l'azote ou de l'ammoniac avec un halogène métallique selon la réaction :



De tels dispositifs ont été décrits par VAN ARKEL (32) et nous résumons dans le tableau IV les conditions opératoires.

TABLEAU IV.

Métal	Nitrure obtenu	Proportion des réactifs	Température °C
Ti	Ti N	$\text{TiCl}_4 + 3 \text{N}_2 + \text{H}_2$	1100 - 1700
V	V N	$\text{VCl}_4 + 3 \text{N}_2 + \text{H}_2$	1100 - 1600
Nb	Nb N	$\text{NbCl}_5 + 3 \text{N}_2 + \text{H}_2$	1340 - 1350

2.2. - Examen des nitrures obtenus.

Les différentes méthodes que nous venons brièvement de décrire, ne conduisent pas toutes à des nitrures de qualité identique. Les caractéristiques du produit obtenu dépendront pour une large part du degré de purification du mélange gazeux de nitruration et de la nature du composé soumis à la nitruration.

L'atmosphère dans laquelle s'effectue la nitruration doit être soigneusement débarrassée d'oxygène, de vapeur d'eau ou de matières hydrocarbonées qui risquent d'oxyder ou de carburer partiellement le nitrure que l'on se propose de fabriquer. Pour cette raison et malgré son activité moins grande, on préfère dans bien des cas substituer à l'ammoniac, l'azote plus facile à déshydrater et à désoxygéner.

Enfin, si on travaille à des températures supérieures à 1000°C la diffusion de l'oxygène de l'air à travers les parois réfractaires peut devenir appréciable ; on protège alors l'enceinte réactionnelle par une atmosphère inerte réalisée dans un tube laboratoire à double enveloppe (22).

La nature du composé de départ joue également un rôle prépondérant. La nitruration d'un oxyde métallique conduit généralement à un oxynitrure qui retient souvent très fortement dans son réseau cristallin des atomes d'oxygène. La transformation en nitrure n'intervient alors qu'à des températures relativement élevées voisines de 1500°C à 2000°C.

Par ailleurs si l'oxyde métallique a été préalablement mélangé avec un peu de carbone pour favoriser sa réduction, on risque de former des nitrures oxycarburés du type $MC_x N_y O_z$ qui empêchent souvent définitivement la nitruration complète.

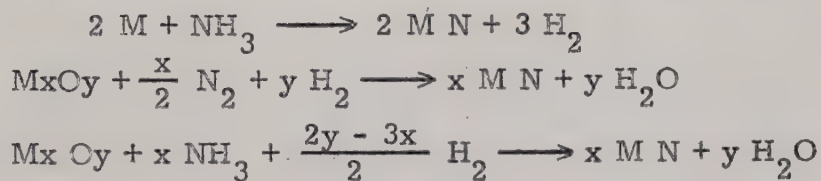
En conclusion, si les composés oxygénés peuvent être considérés comme des matières premières de choix pour préparer des oxynitrures métalliques, il faut, par contre, faire appel aux métaux ou aux hydrures pour obtenir les nitrures eux-mêmes dont le degré de pureté dépendra évidemment de celui du métal et du mélange gazeux de nitruration.

3. - CONDITIONS DE FORMATION DES NITRURES.

Il serait évidemment très intéressant d'essayer de prévoir les conditions dans lesquelles il faut se placer pour que la formation des nitrures métalliques envisagés soit thermodynamiquement possible. De telles prévisions impliquent cependant, dans le cas de la formation des nitrures, au départ, un certain nombre d'hypothèses qui interdisent d'escouter des résultats rigoureux dans les calculs thermodynamiques.

3.1. - Résultats des calculs thermodynamiques.

En considérant la formation du nitrure MN (M = Ti, V, Cr) résultant de l'action de l'azote ou de l'ammoniac sur le métal ou un oxyde métallique, on peut écrire les différentes réactions suivantes :



Pour déterminer les conditions dans lesquelles de telles réactions deviennent thermodynamiquement possibles, il faut pouvoir calculer la variation d'énergie libre de la réaction en fonction de la température. Nous disposons, pour ce calcul, des énergies libres standard de formation rassemblées dans le tableau V. Il était par contre, très difficile de définir, dans le cas de la nitruration par l'ammoniac, les conditions expérimentales exactes dans lesquelles s'effectuaient les expériences. En effet, la dissociation de l'ammoniac, théoriquement importante aux températures choisies (600-1000°C) ne permet cependant pas de calculer valablement les concentrations des réactifs puisque celles-ci dépendent d'un facteur cinétique non précisé.

TABEAU V.

Réaction	ΔG_T^0 en cal. mole ⁻¹	Domaine de température °K	Référence
$N_2 + 3 H_2 \rightarrow 2 NH_3$	$\Delta G_T^0 = - 25670 + 55,9 T$	298 - 2000	(1)
$2 H_2 + O_2 \rightarrow 2 H_2O$	$\Delta G_T^0 = - 118000 + 26,75 T$	298 - 2000	(1)
$2 Ti + N_2 \rightarrow 2 TiN$	$\Delta G_T^0 = - 160500 + 44,4 T$ $\Delta G_T^0 = - 161800 + 45,57 T$	298 - 1155 1155 - 1500	(2)
$4 Cr + N_2 \rightarrow 2 Cr_2N$	$\Delta G_T^0 = - 44000 + 24 T$	298 - 1800	(2)
$2 Cr + N_2 \rightarrow 2 CrN$	$\Delta G_T^0 = - 51000 + 33,4 T$	298 - 1800	(2)
$2 V + O_2 \rightarrow 2 VO$	$\Delta G_T^0 = - 207300 - 11,5 T \log T + 77,85 T$	298 - 1670	(3)
$2 Ti + O_2 \rightarrow 2 TiO$	$\Delta G_T^0 = - 244000 + 42,6 T$	600 - 2000	(3)
$2 V + \frac{3}{2} O_2 \rightarrow V_2O_3$	$\Delta G_T^0 = - 299910 - 17,98 T \log T + 0,37 \cdot 10^{-3} T^2 + 2,41 \cdot 10^5 T^{-1} + 118,83 T$	298 - 2000	(5)
$2 Cr + \frac{3}{2} O_2 \rightarrow Cr_2O_3$	$\Delta G_T^0 = - 267750 + 62,1 T$ $\Delta G_T^0 = - 274670 - 14,07 T \log T + 2,01 \cdot 10^{-3} T^2 + 0,69 \cdot 10^5 T^{-1} + 105,65 T$	298 - 1823 298 - 1823	(6) (5)

$2 \text{ Ti} + \frac{3}{2} \text{ O}_2 \rightarrow \text{Ti}_2\text{O}_3$	$\Delta G_T^0 = - 358750 + 61,65 \text{ T}$	600 - 2000	(7)
	$\Delta G_T^0 = - 369710 - 30,95 \text{ T log T} + 2,62 \cdot 10^{-3} \text{ T}^2 + 4,8 \cdot 10^5 \text{ T}^{-1} + 162,79 \text{ T}$	473 - 1150	(5)
	$\Delta G_T^0 = - 369760 - 20,59 \text{ T log T} + 0,1 \cdot 10^{-3} \text{ T}^2 + 4,8 \cdot 10^5 \text{ T}^{-1} + 134,03 \text{ T}$	1150 - 2000	(5)
	$\Delta G_T^0 = - 550800 + 102,25 \text{ T}$	700 - 2000	(3)
	$\Delta G_T^0 = - 586330 - 18,31 \text{ T log T} + 1,03 \cdot 10^{-3} \text{ T}^2 - 0,5 \cdot 10^5 \text{ T}^{-1} + 159,98 \text{ T}$	450 - 1150	(5)
$3 \text{ Ti} + \frac{5}{2} \text{ O}_2 \rightarrow \text{Ti}_3\text{O}_5$	$\Delta G_T^0 = - 586420 - 2,76 \text{ T log T} - 2,75 \cdot 10^{-3} \text{ T}^2 - 0,5 \cdot 10^5 \text{ T}^{-1} + 116,81 \text{ T}$	1150 - 2000	(5)
	$\Delta G_T^0 = - 224133 + 41,75 \text{ T}$	700 - 2000	(3)
	$\Delta G_T^0 = - 228380 - 7,62 \text{ T log T} + 0,36 \cdot 10^{-3} \text{ T}^2 + 1,975 \cdot 10^5 \text{ T}^{-1} + 68,43 \text{ T}$	1150 - 2000	(5)
	(A) $\Delta G_T^0 = - 60000 - 1,73 \text{ T log T} + 26,38 \text{ T}$	298 - 2000	(4)
	(B) $\Delta G_T^0 = - 41650 + 19,85 \text{ T}$	298 - 1600	(2)
$\text{Ti} + \text{O}_2 \rightarrow \text{TiO}_2$			
$\text{V} + \frac{1}{2} \text{ N}_2 \rightarrow \text{VN}$			

TABLEAU VI.

Réaction	Métal	ΔG_T^0 en cal. mole ⁻¹	Température pour laquelle $\Delta G_T^0 = 0$
$2 M + 2 NH_3 \rightarrow 2 MN + 3 H_2$	Ti	-136130 - 10, 33 T	Toute température
	V	(A) -94330 - 3, 46 T log T - 3, 14 T (B) -57630 - 16, 2 T	Toute température Toute température
	Cr	-25330 - 22, 5 T	Toute température
$2 MO + 2 NH_3 \rightarrow 2 MN + 2 H_2O + H_2$	Ti	-9730 - 26, 18 T	Toute température
	V	(A) -5030 + 8, 04 T log T - 54, 24 T (B) 31670 + 11, 5 T log T - 67, 30 T	Toute température 950°K
	Ti	-17730 + 14, 86 T	1193°K
$MO + \frac{1}{3} N_2 + H_2 \rightarrow MN + H_2O$	V	(A) -30700 + 8, 04 T log T + 1, 66 T (B) 6000 + 11, 5 T log T - 11, 4 T	Toute température Aucune température
	Ti	+ 45560 - 31, 855 T	1430°K
	V	(A) 28580 + 14, 52 T log T - 0, 37. 10 ⁻³ T ² -2, 41. 10 ⁵ T ⁻¹ - 81, 85 T (B) 65280 + 17, 98 T log T - 0, 37. 10 ⁻³ T ² -2, 41. 10 ⁵ T ⁻¹ - 94, 90 T	700°K 1800°K 1470°K
$M_2O_3 + N_2 + 3 H_2 \rightarrow 2 MN + 3 H_2O$	Cr	65420 - 44, 5 T	Aucune température
	Ti	19890 + 24, 045 T	Aucune température
	V	(A) 2910 + 14, 52 T log T - 0, 37. 10 ⁻³ T ² -2, 41. 10 ⁵ T ⁻¹ - 25, 95 T (B) 39610 + 17, 98 T log T - 0, 37. 10 ⁻³ T ² -2, 41. 10 ⁵ T ⁻¹ - 39 T	Aucune température Aucune température Aucune température
$M_2O_3 + N_2 + 3 H_2 \rightarrow 2 MN + 3 H_2O$	Cr	39750 + 11, 42 T	Aucune température
	Ti		
	V		

Nous devons donc nous contenter de chiffrer les variations d'énergie libre standard des réactions envisagées et ce sont les résultats de ces calculs qui figurent dans le tableau VI.

3.2. - Discussion des résultats.

De ces variations d'énergie libre standard qui ne fournissent donc que des indications qualitatives, nous remarquerons d'abord que l'ammoniac constitue un meilleur agent de nitruration que l'azote. Par ailleurs, l'obtention du nitrure devient de plus en plus difficile quand on passe du métal à l'oxyde et d'un oxyde inférieur à un oxyde supérieur. Ces conclusions se trouveront confirmées par notre étude expérimentale (Chap. III).

Cependant il ne faut pas attacher une trop grande valeur aux indications de température figurant dans la dernière colonne du tableau VI. En effet les énergies libres de formation et leur variation en fonction de la température ne sont pas toujours connues avec précision : dans le cas du nitrure de vanadium, par exemple, on trouve dans la littérature, deux équations correspondant à la variation d'énergie libre de formation, qui conduisent à des résultats incohérents.

D'autre part, les réactions chimiques sur lesquelles nos calculs sont basés, ne rendent pas compte de la formation transitoire d'oxynitrides métalliques, qui interviennent souvent, comme nous le verrons par la suite, dans la nitruration d'un oxyde métallique. Enfin, répétons-le, nos prévisions thermodynamiques valables uniquement pour une réaction où les réactifs et les produits de réactions sont pris dans leur état standard, ne tiennent pas compte des conditions particulières dans lesquelles s'effectue réellement la réaction.

En définitive, nous retiendrons de cette étude thermodynamique, qu'il est possible de faire réagir de l'ammoniac, de préférence à l'azote, avec un oxyde métallique pour former des nitrures métalliques à des températures voisines de 1000°C dans certains cas.

CHAPITRE II.

TECHNIQUES EXPERIMENTALES

ET

ANALYTIQUES.

Dans le présent chapitre, nous décrirons brièvement le dispositif expérimental mis en œuvre dans la préparation des oxynitrures et nitrures métalliques ; puis nous insisterons sur les différentes techniques qui nous ont permis d'identifier les phases obtenues.

1. - OBTENTION DES NITRURES METALLIQUES.

1.1. - Dispositif expérimental.

Dans toutes nos expériences la nitruration a été effectuée en faisant passer le mélange gazeux (hydrogène, ammoniac ou azote-hydrogène) sur des oxydes pulvérulents disposés en couche mince dans une nacelle placée dans un tube réfractaire chauffé extérieurement par un four.

Si un tel dispositif offre un avantage certain dans la simplicité de sa réalisation, il entraîne, par contre, l'inconvénient sérieux d'un mauvais contact entre les réactifs gazeux et solides. Nous avons parfaitement conscience que la mise en œuvre de techniques où le solide serait traversé par le gaz (lit fluide par exemple) améliorerait les conditions de travail en diminuant les temps de réaction, tout en permettant d'opérer sur des quantités de produits plus importantes.

La figure 1 représente le montage expérimental que nous avons employé pour toutes nos préparations. Il comporte essentiellement :

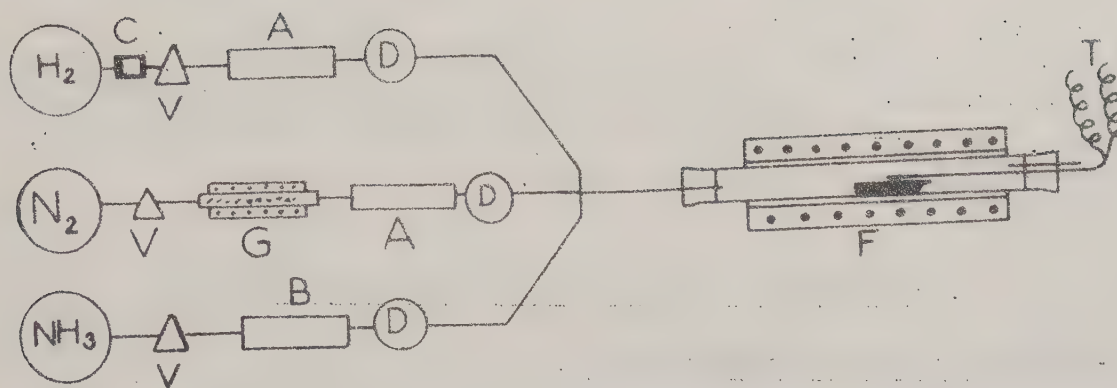
- la production du mélange gazeux et sa purification.

NH_3 : - Tube d'ammoniac (Air liquide) à 99,96 % de pureté contenant un peu d'eau (400 ppM) et des traces d'huile (10-20 ppM). Ce gaz est desséché sur une colonne de baryte (B).

H_2 : - Tube d'hydrogène (Air liquide) à environ 99,8 % de pureté. Dans un travail récent GENDREL (30) a analysé l'hydrogène commercial d'origine électrolytique. Nous donnons ici les résultats de son analyse.

<u>Impureté.</u>	<u>Teneur en pp.m.</u>
O_2	3000
H_2O	2000
N_2	5000
CO	100
CO_2	30

Fig. 1



Le gaz que nous avons employé était désoxygéné par passage dans une capsule "déoxo" (C), puis séché par passage dans un tube garni d'anhydride phosphorique (A).

N_2 : - Tube d'azote R (Air liquide) contenant un peu d'eau (10 ppm) et d'oxygène (10 ppm). Le passage de ce gaz sur du cuivre (G) porté à $600^\circ C$, puis sur de l'anhydride phosphorique élimine l'oxygène et l'eau.

Les différents débits sont réglés par des vannes métalliques à pointeau du type PROLABO (V), puis mesurés à l'aide de débitmètres classiques à capillaire (D).

- le dispositif de chauffage.

Four ouvrant HERAEUS (F) garni d'une résistance constituée par un alliage Chrome-Aluminium-Fer, qui permet d'atteindre la température de $1100^\circ C$.

- le tube laboratoire.

Tube réfractaire PYTHACORAS dans lequel est placée une nacelle biscuit en porcelaine où se trouve le produit.

Un thermocouple Pt-Pt-Rh (T) est placé à l'intérieur du tube aussi près que possible de l'échantillon.

1.2. - Marche d'une opération de nitruration.

L'opération s'effectue en deux étapes. Après avoir purgé l'appareil en établissant le courant gazeux pendant une heure, on chauffe progressivement jusqu'à 500°C-600°C, à raison de 200°/h. un composé du métal à nitrurer (sel organique - oxyde hydraté) dont la pyrolyse conduit à un oxyde réactif. Puis, toujours en maintenant le courant gazeux, on élève la température jusqu'à la valeur choisie entre 700°C et 1000°C ; la nitruration se produit alors et se prolonge pendant des périodes variant de 10 à 20 heures. Au bout de ce laps de temps, on coupe le chauffage du four, et on refroidit toujours sous courant gazeux.

2. - IDENTIFICATION DES PHASES OBTENUES.

2.1. - Analyse radiocristallographique.

L'analyse radiocristallographique nous a permis de suivre le processus de nitruration en déterminant le nombre et la nature des phases présentes dans les résidus. Nous avons effectué des diagrammes de poudre DEBYE-SCHERRER à l'aide du montage SEEMAN-BOHLIN en travaillant avec un monochromateur et les rayonnements $\text{Cu K}_\alpha = 1,5418 \text{ \AA}$ et $\text{Cr K}_\alpha = 2,2909 \text{ \AA}$.

La plupart des nitrures et oxynitrures métalliques examinés cristallisent dans le système cubique faces centrées, type NaCl. Pour certains de nos produits, nous avons été amené à déterminer leur paramètre cristallin. Nous avons alors effectué des diagrammes de poudre DEBYE-SCHERRER à l'aide d'une chambre cylindrique (circonférence : 180 mm), permettant d'atteindre des angles de diffraction supérieurs à 60° et nous avons utilisé la méthode d'extrapolation de TAYLOR et SINCLAIR (33).

2.2. - Techniques analytiques.

Il importait de connaître la composition des nitrures et oxynitrures obtenus dans différentes conditions de nitruration en déterminant par analyse chimique les teneurs en métal, azote et oxygène.

Le métal était dosé par gravimétrie de l'oxyde métallique résultant d'une calcination à l'air à une température convenablement choisie du nitrure. Nous avons en effet vérifié que l'oxydation est bien complète et l'oxyde résultant bien défini si certaines conditions opératoires sont respectées (température - temps, etc....). De telles conditions sont rassemblées ci-après :

<u>Nitrure.</u>	<u>Vanadium</u>	<u>Titane</u>	<u>Niobium</u>	<u>Chrome</u>
Oxyde obtenu	V_2O_5	TiO_2	Nb_2O_5	Cr_2O_3
Température °C	600	1000	800	1000

De l'examen des travaux antérieurs il ressort que la détermination de l'azote dans les nitrures pose un problème délicat tant dans le choix de la méthode à mettre en œuvre que dans sa réalisation.

Certains auteurs (16)(20) font appel à la technique de Kjeldahl en proposant un certain nombre de catalyseurs permettant l'attaque du nitrure et la transformation de l'azote en sulfate d'ammonium. Cependant d'autres (15)(21) reprochent à ce procédé de conduire à des résultats trop faibles dus à une perte d'azote au cours de l'attaque souvent prolongée du nitrure. Ils préconisent alors de mettre en œuvre le procédé DUMAS(21) en réalisant un mélange aussi intime que possible entre l'oxyde de cuivre et le nitrure à doser.

Devant ces divergences, nous avons donc cherché à préparer un nitrure métallique aussi pur que possible, puis à le doser par la méthode de DUMAS qui nous apparaissait comme le procédé le plus valable. Il est en effet très difficile de trouver chez les fournisseurs de produits chimiques des échantillons de nitrure dont la composition soit connue avec certitude. En nous inspirant du travail de HAHN (15), nous avons soumis du métavanadate d'ammonium à l'action d'un mélange d'hydrogène et d'ammoniac pendant 20 heures à 1000°C. Le produit obtenu se révèle être du nitrure de vanadium VN à 99,9 % comme le prouve l'analyse chimique et radiocristallographique :

% V théorique 78,46 ;	% N théorique : 21,54	100,00	$a_{litt}^{\circ} = 4,139 ;$
trouvé : 78,42	trouvé : 21,48	99,90	$a_{trouvé}^{\circ} = 4,136.$

Nous avons ensuite comparé les teneurs en azote déterminées par le procédé DUMAS avec celles déterminées par la méthode de Kjeldahl sur différents nitrures et oxynitrures métalliques que nous avons préparés ; nos résultats sont rassemblés dans le tableau VII.

A ce propos, nous remercions très sincèrement Monsieur le Directeur LEVY et Monsieur SEMET du Service Central de Microanalyse, qui ont bien voulu effectuer pour nous les déterminations d'azote selon la microméthode de DUMAS.

TABLEAU VII.

Essai	Composé soumis à l'analyse	Température d'obtention	Composition du mélange d'attaque	Durée d'attaque	% N Kjeldahl	% N Dumas
1	nitrure de vanadium	1000	$H_3PO_4 \cdot H_2SO_4$ $KHSO_4$	25 min.	20,53	21,52
2	nitrure de vanadium	1000	$H_2SO_4 \cdot K_2SO_4$ $CuSO_4$	1 h.	16,50	21,52
3	oxynitrure vanadium	900	$H_3PO_4 \cdot H_2SO_4$ $KHSO_4$	20 min.	20,56	21,45
4	oxynitrure vanadium	800	$H_3PO_4 \cdot H_2SO_4$ $KHSO_4$	15 min.	20,55	20,70
5	oxynitrure titane	1000	$H_2SO_4 \cdot K_2SO_4$ $CuSO_4$	30 min.	20,44	21,13
6	oxynitrure niobium	1000	$H_2SO_4 \cdot K_2SO_4$ $CuSO_4$	30 min.	11,14	12,80

Il est clair que la méthode de Kjeldahl conduit invariablement à des résultats trop faibles quel que soit le catalyseur utilisé pour diminuer la durée de l'attaque du nitrure. Il faut noter par ailleurs que les phases obtenues à des températures voisines de 1000°C présentent un caractère réfractaire tel que la difficulté de leur mise en solution entraîne inévitablement une perte d'azote. Pour les phases obtenues à plus basses températures (800°C), on observe une meilleure concordance entre les résultats fournis par les deux méthodes de dosage (essai n° 4) puisqu'elles sont plus réactives ; leur mise en solution s'en trouve donc facilitée. C'est précisément en mettant à profit cette réactivité des phases obtenues à une température relativement basse que nous avons pu doser par la méthode de Kjeldahl l'azote dans les nitrures de chrome.

Le pourcentage d'oxygène correspond à la différence à 100 % à laquelle conduit la somme des pourcentages d'azote et de métal.

CHAPITRE III.

OBTENTION DES NITRURES ET OXYNITRURES
DE

TITANE - VANADIUM - NIOBIUM - CHROME.

1.- TITANE.

1.1. - Conditions de nitruration.

Nous avons soumis à la nitruration les composés suivants :

- L'oxyde de titane TiO_2 calciné une heure à 1000°C .
- L'oxyde hydraté $\text{TiO}_2 \cdot n \text{H}_2\text{O}$ séché 12 heures à 100°C .
- L'oxalato-titanate(IV) d'ammonium $(\text{NH}_4)_2 [\text{TiO}(\text{C}_2\text{O}_4)_2] \cdot 3,5 \text{H}_2\text{O}$ (19).

Selon WYSS (28) l'oxyde de titane hydraté ou non, traité par l'hydrogène entre 950°C et 1300°C est réduit en un oxyde dont la composition correspond à Ti_3O_5 ($\text{O}/\text{Ti} = 1,67$).

L'oxalate de titanylammonium se décompose en atmosphère d'hydrogène entre 250°C et 450°C pour donner un mélange d'oxydes TiO_x ($1,5 < x < 2$) plus ou moins bien cristallisé, souillé de carbone, qui, à partir de 900°C , conduit au sesquioxyde Ti_2O_3 pur.

Ces trois composés ont été soumis à un chauffage à des températures comprises entre 500°C et 1000°C pendant 20 heures dans un courant gazeux d'hydrogène et d'ammoniac (H_2 : 10 l/h. - NH_3 : 10 l/h.) Ce traitement terminé, on maintenait le débit gazeux pendant le refroidissement du four.

1.2. - Examen des produits obtenus.

Nous avons rassemblé dans le tableau VIII les résultats de nos expériences .

La nitruration effectuée à des températures relativement basses ($500 - 700^\circ\text{C}$) conduit à des résidus dont la composition ne peut être connue avec exactitude du fait de leur grande sensibilité vis-à-vis de l'oxygène de l'air. L'analyse radiocristallographique cependant, révèle la présence d'une phase cubique faces centrées du type TiN , assez mal cristallisée (raies larges du spectre DEBYE-SCHERRER). Par ailleurs, il faut envisager la possibilité d'existence d'autres phases telles que des oxydes inférieurs de titane : TiO_x ($1,5 < x < 2$) qui ne peuvent être révélées par le cliché X du fait qu'elles se trouvent en faibles proportions ou

TABLEAU VIII.

Es- sai	Tempé- rature °C	Produit de départ	Produits obtenus				
			% Ti	% N	% O	Formule	para- mètre de mail- le Å
1	800°C	TiO ₂ calciné	74,28	-	-	-	-
2	800°C	TiC ₂ hydraté	74,37	-	-	-	-
3	800°C	(NH ₄) ₂ [TiO(C ₂ O ₄) ₂]	74,40	20,45	5,13	TiN _{0,94} O _{0,20}	4,21
4	1000°C	TiO ₂ calciné	76,30	21,10	2,6	TiN _{0,95} O _{0,20}	4,24
5	1000°C	(NH ₄) ₂ [TiO(C ₂ O ₄) ₂]	76,4	21,19	2,41	TiN _{0,95} O _{0,09}	4,24
6	1000°C (45 h)	"	76,50	21,28	2,22	TiN _{0,95} O _{0,09}	4,24
7	1000°C (95 h)	"	76,74	22,62	0,64	TiN _{1,008} O _{0,02}	4,24

dans un mauvais état d'organisation cristalline. A partir de 800°C, on obtient des produits bien définis, qui peuvent ainsi être analysés avec précision. L'examen radiocristallographique et l'analyse chimique montrent que l'on a affaire à des oxynitrures de titane cristallisant dans le système cubique type NaCl dont la composition peut être représentée par la formule :



Si on poursuit la nitruration à plus haute température (1000°C) pendant des périodes prolongées (de l'ordre de 100 heures au moins), la teneur en azote augmente mais sans atteindre cependant celle correspondant au nitrure pur TiN. Le paramètre de la maille cristalline varie de 4,21 Å à 4,24 Å.

1.3. - Discussion des résultats obtenus.

On constate donc que, si l'ammoniac, dilué par l'hydrogène, commence à réagir avec un oxyde de titane TiO_x ($1,5 < x < 2$) à une température relativement basse (inférieure à 800°C), ce n'est qu'à partir de 800°C que

les produits obtenus sont suffisamment stables et bien définis pour être examinés avec précision. On aboutit alors à un résidu monophasé cristallisant dans le système cubique, type NaCl. Ces observations sont à rapprocher de celles de COLLONGUES et coll. (25) qui avaient déjà constaté que l'ammoniac commençait à réagir avec le rutil dès 900°C .

L'analyse chimique montre que l'on a affaire alors à un oxynitrure de titane qui retient des proportions notables d'oxygène (5 %) dans son réseau cristallin, dont le paramètre ($4,21 \text{ \AA}$) est légèrement plus faible que celui attribué au nitrure pur ($4,244 \text{ \AA}$).

Selon SCHMITZ -DUMONT (26) des oxynitrures de titane seraient obtenus par chauffage sous vide d'un mélange en proportions convenables de monoxyde TiO et de nitrure TiN à une température de 1600°C . Ils correspondraient aussi à une phase cubique, type NaCl ; le paramètre de la maille cristalline demeurerait constant et égal à $4,24 \text{ \AA}$ pour des pourcentages molaires de nitrure variant de 60 à 100 ; ce n'est que pour des proportions de nitrure inférieures à 60 % que l'on observerait une variation continue de la maille de $4,24 \text{ \AA}$ à $4,16 \text{ \AA}$. Les oxynitrures que nous avons préparés à des températures infiniment plus basses que celles utilisées par SCHMITZ-DUMONT (800 au lieu de 1600°C) ne sont donc pas comparables avec les phases obtenues par cet auteur.

Si on poursuit la nitruration à des températures plus élevées (1000°C) pendant des périodes prolongées (100 heures au lieu de 20 heures), on n'aboutit jamais, dans nos conditions de travail, à un produit rigoureusement exempt d'oxygène. Cette impossibilité confirme la solidité avec laquelle l'oxygène est lié dans le réseau cubique du nitrure ; on conçoit de ce fait les difficultés éprouvées par d'autres auteurs qui ont tenté de préparer du nitrure de titane pur à partir des oxydes (24).

En résumé, quelle que soit la nature de l'oxyde de titane soumis à la nitruration, le processus de celle-ci demeure identique : que nous soumettions de l'oxyde de titane hydraté ou non ou un mélange d'oxydes TiO_x ($1,5 < x < 2$) à l'action de l'ammoniac dilué par l'hydrogène, on aboutit à 800°C à un oxynitrure de composition et de structure analogues.

2. - VANADIUM.

2.1. - Conditions de nitruration.

Nous venons de voir, à propos du titane, que les produits de nitruration ne dépendaient pas de la nature de l'oxyde de départ. Nous avons pu vérifier qu'il en était de même pour le vanadium que nous soumettions à la nitruration un sel tel que le métavanadate d'ammonium ou un sel complexe tel que le dioxalato-vanadate(IV) d'ammonium $(\text{NH}_4)_2 [\text{VO}(\text{C}_2\text{O}_4)_2] \cdot 2 \text{H}_2\text{O}$, nous aboutissions dans les deux cas à la conclusion que c'est finalement sur le sesquioxyde de vanadium V_2O_3 résultant de la pyrolyse de ces deux composés en atmosphère réductrice à une température inférieure à 500°C , que s'effectue la nitruration. Dans ce Mémoire, nous ferons donc état uniquement des résultats obtenus avec le métavanadate d'ammonium. Il nous a semblé, par contre, intéressant de comparer, dans le cas du vanadium, l'action nitrurante de l'ammoniac avec celle de l'azote. A cette fin, nous avons donc soumis le métavanadate d'ammonium à une pyrolyse effectuée dans une atmosphère gazeuse constituée soit par de l'azote et de l'hydrogène ($\text{N}_2 : 10 \text{ l/h} - \text{H}_2 : 10 \text{ l/h}$) soit par de l'ammoniac et de l'hydrogène ($\text{NH}_3 : 10 \text{ l/h} - \text{H}_2 : 10 \text{ l/h}$).

Le mode opératoire était identique à celui mis en œuvre dans le cas du titane.

2.2. - Examen des produits obtenus.

Les résultats de l'analyse chimique et radiocristallographique effectuée sur les produits obtenus après traitement entre 500 et 1000°C sont consignés dans le tableau IX.

Le processus de nitruration peut être schématisé ainsi : le résidu de pyrolyse en atmosphère nitrurante est constitué d'abord par un mélange de deux phases généralement bien cristallisées : une phase rhomboédrique correspondant au sesquioxyde V_2O_3 et une phase cubique faces centrées analogue à celle de VN .

En poursuivant la nitruration à plus haute température, on aboutit d'abord à un produit monophasé constitué par un réseau cubique de vanadium, d'azote et d'oxygène, puis on arrive finalement au nitrure pur par remplacement progressif de l'oxygène par de l'azote.

TABLEAU IX.

Essai	Température °C	Mélange nitrurant	Produits obtenus							Paramètre de maille Å
			Nature des phases cubique	V ₂ O ₃	Analyse chimique			Formule		
					% V	% N	% C			
# 1	500°C	NH ₃ + H ₂	+	+	-	-	-	-	-	-
# 2	600°C	NH ₃ + H ₂	++	0	-	-	-	-	-	-
# 3	600°C	N ₂ + H ₂	+	++	-	-	-	-	-	-
4	700°C	NH ₃ + H ₂	++	0	77,36	19,79	2,85	VN _{0,93} O _{0,12}	4,136	
5	800°C	NH ₃ + H ₂	++	0	77,92	20,69	1,39	VN _{0,96} O _{0,05}	4,135	
6	800°C	N ₂ + H ₂	+	++	68,30	-	-	-	-	
7	900°C	NH ₃ + H ₂	++	0	77,95	21,45	0,6	VNO _{0,02}	4,132	
8	1000°C	NH ₃ + H ₂	++	0	78,42	21,48	0,1	V N	4,136	
9	1000°C	N ₂ + H ₂	++	0	78,12	18,68	3,20	VN _{0,87} O _{0,13}	4,135	

Produit instable - Analyse chimique impossible.

+ phase nettement visible

++ phase prédominante.

Il faut signaler en outre que les paramètres de maille cristalline des produits monophasés obtenus dans ces conditions (700°-1000°C) ne varient pratiquement pas et oscillent autour d'une valeur moyenne de 4,135 Å .

Enfin, nos résultats font ressortir une très nette différence entre la réactivité de l'ammoniac et celle de l'azote dans le phénomène de nitruration. En effet, les phases cubiques d'oxynitrides n'apparaissent qu'entre 900°C et 1000°C, si on utilise le mélange de l'azote et l'hydrogène, alors qu'ils se forment dès 700°C si on emploie le mélange ammoniac-hydrogène. En outre, si l'ammoniac conduit à une nitruration pratiquement complète à 1000°C au bout de 20 heures, on aboutit, dans les mêmes conditions, avec de l'azote à un produit oxynitruré contenant encore des proportions notables d'oxygène (3 %).

2.3. - Discussion des résultats obtenus.

Nos résultats ne sont pas en accord avec ceux de EPELBAUM et CRMONT (14), qui, en 1947, avaient étudié la formation du nitrure de vanadium en soumettant le métavanadate d'ammonium à l'action de l'azote et de l'hydrogène ou de l'ammoniac à des températures comprises entre 600°C et 1400°C.

En effet, quelles que soient les conditions de travail (atmosphère-température) ces chercheurs russes obtiennent toujours des oxynitrides dont la composition correspond à la formule générale :

$$\begin{array}{lcl} \text{V}_x \text{N}_y \text{O}_z \text{ avec} & 0,9 < x < 1,14 \\ & 0,94 < y < 0,98 \\ & 0,02 < z < 0,04 \end{array}$$

Le paramètre de la maille cristalline de ces phases cubiques varie de 4,11 Å à 4,13 Å .

Comment expliquer de telles divergences ? Il importe d'abord d'émettre quelques réserves sur la composition des produits obtenus par EPELBAUM ; en effet, la teneur en azote est déterminée par la technique Kjeldahl au cours de laquelle l'attaque se prolonge pendant 16 heures pour aboutir à une dissolution complète du nitrure. Or, nous avons eu déjà l'occasion de mentionner les défauts d'une telle méthode d'analyse ,

qui conduit toujours à des résultats trop faibles. Par ailleurs, EPELBAUM soumettait à un recuit de "recristallisation" à des températures supérieures à 1000°C, les produits résultant d'une nitruration du métavanadate effectuée à une température plus basse (500°-1000°C). Or, nous aurons l'occasion de voir, par la suite que des traitements analogues ont non seulement une influence sur l'état de cristallisation des produits, mais surtout modifient considérablement leur composition chimique.

Dans ces conditions il est bien évident que nous ne pouvons pas comparer valablement nos résultats avec ceux de EPELBAUM et ORMONT.

En 1949, HAHN (15) a montré que le nitrure de vanadium VN se formait complètement par action de l'ammoniac sur le métavanadate d'ammonium à 1000°C pendant plusieurs heures ; cependant les étapes intermédiaires de cette nitruration ne semblent pas avoir retenu l'attention de cet auteur. Au nitrure pur VN , HAHN attribue un paramètre pour la maille cristalline de 4,126 Å. La valeur de 4,136 Å, que nous donnons, est en meilleur accord avec celle redéterminée récemment par SCHENELL (17), qui attribue à un nitrure obtenu dans des conditions rigoureuses, un paramètre de 4,139 Å.

3. - NIOBIUM.

3.1. - Conditions de nitruration.

Les oxydes de niobium que nous avons soumis à la nitruration sont les suivants :

- oxyde de niobium cristallisé Nb_2O_5 .
- oxyde de niobium hydraté $Nb_2O_5 \cdot nH_2O$. Cet oxyde hydraté est préparé en attaquant de l'oxyde cristallisé par du pyrosulfate de potassium. La masse obtenue après refroidissement est traitée par de l'eau distillée bouillante, le gel d'oxyde hydraté précipite ; il est filtré, lavé jusqu'à élimination des ions sulfate, puis séché 12 heures à 100°C.

L'oxyde de niobium hydraté ou anhydre réduit par l'hydrogène à 900°-1000°C conduit au dioxyde NbO_2 .

Dans tous nos essais, nous avons utilisé un mélange gazeux constitué par de l'ammoniac et de l'hydrogène (NH_3 : 10 l/h - H_2 : 10 l/h) comme agent de nitruration.

La marche d'une expérience demeure identique à celles que nous avons déjà rencontrées dans les cas précédents.

3.2. - Examen des produits obtenus.

Les résultats de l'examen des produits obtenus sont rassemblés dans le tableau X.

TABLEAU X.

Es- sai	Tempé- rature °C	Produit de départ	Produits obtenus				
			Analyse chimique			Formule	Nature de la phase
			% Nb	% N	% O		
1	800°C	Nb ₂ O ₅ calciné	83,20	14,92	1,88	Nb _{0,75} N _{0,90} O _{0,1}	δ Nb(CN)
2	800°C	Nb ₂ O ₅ n H ₂ O	82,55	12,95	4,5	Nb _{0,73} N _{0,76} O _{0,23}	δ Nb(ON) a = 4,321 Å
3	1000°C	Nb ₂ O ₅ calciné	-	-	-	-	ε - δ' - γ NbN
4	1000°C	Nb ₂ O ₅ n H ₂ O	84,65	13,75	1,6	Nb _{0,84} N _{0,91} O _{0,09}	δ Nb(ON) a = 4,353 Å
5 ⁺	1000°C	Nb ₂ O ₅ n H ₂ O	84,90	12,56	2,54	Nb _{0,86} N _{0,85} O _{0,15}	δ Nb(ON) a = 4,350 Å

† Cet essai a été effectué en 68 heures alors que tous les autres ont été effectués en 20 heures.

L'oxyde de niobium hydraté, traité par un mélange d'ammoniac et d'hydrogène, à une température inférieure à 800°C (600°-700°C) conduit à un résidu noir qui s'enflamme spontanément par exposition à l'air. A partir de 800°C, on aboutit à des produits stables monophasés correspondant à un arrangement cristallin cubique de niobium, d'azote et d'oxygène. La nitruration à une température plus élevée (jusqu'à 1000°C) provoque simplement le remplacement d'une partie de l'oxygène par de l'azote sans modification de la nature du réseau cristallin.

L'oxyde de niobium anhydre nitruré dans les mêmes conditions à 800°C se transforme aussi en un oxynitrure de niobium de structure cubique dont la composition est voisine de celle des composés analogues préparés à partir de l'oxyde hydraté. Par contre, si on effectue la nitruration à 1000°C, on aboutit également à un produit contenant de l'azote, de l'oxygène et du niobium, mais il correspond à un mélange de phases parmi lesquelles on peut distinguer les nitrures ϵ - δ et γ .

3.3. - Discussion des résultats obtenus.

BRAUER et ESSELBORN (21) qui ont examiné récemment les conditions de formation des oxynitrures de niobium estiment que c'est uniquement en faisant agir à basse température (750°-800°C) pendant des périodes variant de 10 heures à 600 heures, de l'ammoniac sur l'hémipentaoxyde de niobium que l'on peut préparer de véritables oxynitrures de niobium; ceux-ci cristallisent dans le système cubique, type NaCl : δ - Nb (O-N) ou dans le système hexagonal ϵ - Nb (O-N) si le traitement se prolonge au delà de 500 heures. C'est effectivement à ces conclusions que nous sommes arrivé, en travaillant dans les mêmes conditions que BRAUER. Mentionnons simplement une légère différence de composition entre nos produits et ceux des chercheurs allemands:

Notre produit obtenu à 800°C : $\text{Nb}_{0,75}\text{N}_{0,90}\text{O}_{0,1}$

Celui de BRAUER : $\text{Nb}_{0,69}\text{N}_{0,75}\text{O}_{0,25}$.

Cet écart peut être dû au fait que l'ammoniac que nous avons utilisé était plus soigneusement déshydraté que celui de BRAUER.

Par contre, en partant d'hémipentaoxyde de niobium hydraté, la nitruration effectuée jusqu'à 1000°C conduit encore à des oxynitrures de niobium dont la teneur en oxygène passe de 5 à 1 % sans pour autant qu'ils ne cessent de cristalliser dans le système cubique. On peut de ce fait étendre la gamme des oxynitrures de niobium signalés par BRAUER à d'autres composés analogues dont le paramètre cristallin peut varier entre 4,32 Å et 4,35 Å et la teneur en oxygène de 5 % à 1 %.

4. - CHROME.

4.1. - Conditions de nitruration.

Nous avons soumis à la nitruration les composés suivants :

1) Le chrome(III) trioxalate d'ammonium : $(\text{NH}_4)_3 [\text{Cr}(\text{C}_2\text{O}_4)_3]$, $3 \text{H}_2\text{O}$, dont la préparation est bien connue (23). La pyrolyse de ce sel organique effectuée en atmosphère réductrice conduit à 500°C au sesquioxyde de chrome finement cristallisé.

2) L'oxyde de chrome(III) hydraté obtenu en précipitant par l'ammoniaque une solution d'un sel de chrome(III). Lorsqu'on suit, par analyse thermogravimétrique, le chauffage à l'air de ce précipité, entre la température ordinaire et 1000°C, on constate que le gel commence à se déshydrater dès 30°C et c'est à 900°C seulement qu'on aboutit au sesquioxyde anhydre Cr_2O_3 .

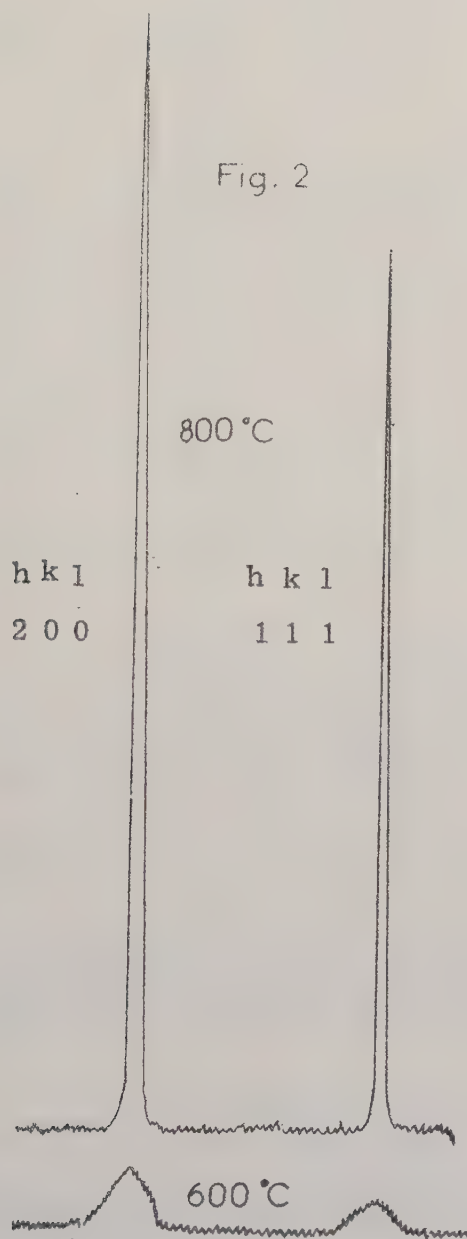
Ces deux composés oxygénés du chrome furent traités par un mélange gazeux constitué par de l'ammoniac (10 l/h) de l'hydrogène (10 l/h) à des températures comprises entre 500° et 1000°C pendant 20 heures. La marche de l'opération de nitruration restait identique à celles précédemment décrites.

4.2. - Examen des produits obtenus.

Les résultats des analyses chimiques et radiocristallographiques sont rassemblés dans le tableau XI.

TABLEAU XI.

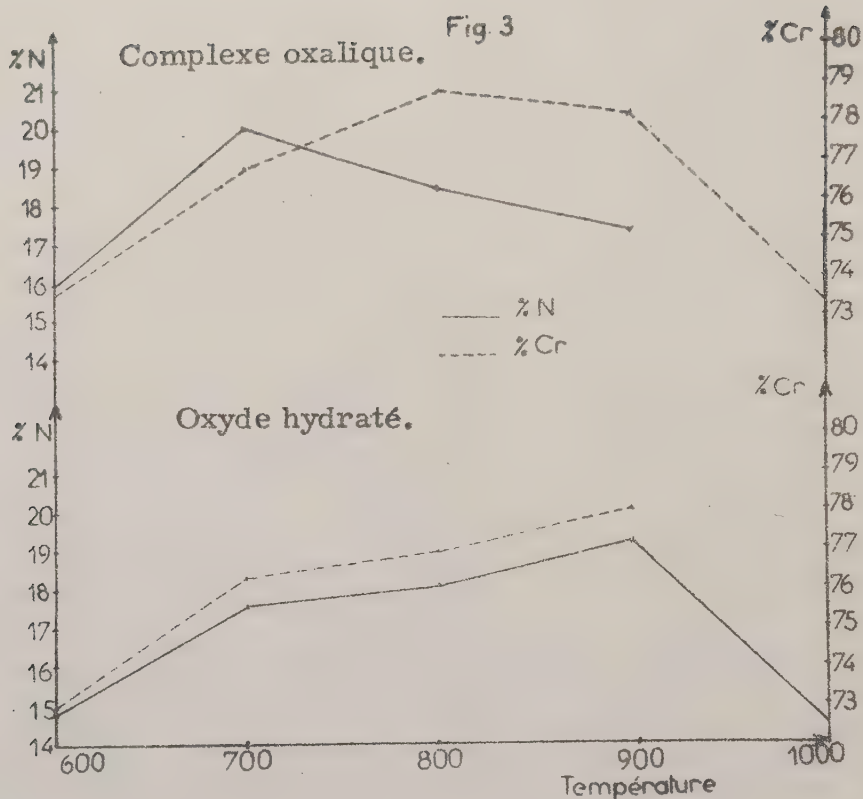
Essai	Température °C	Produit de départ	Produits obtenus				Analyse des phases (Rayons X)
			% Cr	% N	% O	Formule	
1	600	Cr(OH)_3	72, 98	14, 85	12, 17		CrN raies très larges
2	600	$(\text{NH}_4)_3[\text{Cr(C}_2\text{O}_4)_3]$	73, 75	15, 97	10, 28		CrN
3	700	Cr(OH)_3	76, 27	17, 62	6, 11	$\text{CrN}_{0,86}\text{O}_{0,26}$	CrN
4	700	$(\text{NH}_4)_3[\text{Cr(C}_2\text{O}_4)_3]$	76, 77	19, 93	3, 30	$\text{CrN}_{0,96}\text{O}_{0,13}$	CrN
5	800	Cr(OH)_3	76, 98	18, 08	4, 94	$\text{CrN}_{0,87}\text{O}_{0,20}$	CrN
6	800	$(\text{NH}_4)_3[\text{Cr(C}_2\text{O}_4)_3]$	78, 92	18, 31	2, 77	$\text{CrN}_{0,86}\text{O}_{0,11}$	CrN
7	900	Cr(OH)_3	78, 09	19, 23	-		CrN + traces Cr_2O_3
8	900	$(\text{NH}_4)_3[\text{Cr(C}_2\text{O}_4)_3]$	78, 15	17, 23	-		CrN + traces Cr_2O_3
9	1000	Cr(OH)_3	-	-	-	-	CrN intense + Cr_2O_3
10	1000	$(\text{NH}_4)_3[\text{Cr(C}_2\text{O}_4)_3]$	-	-	-	-	CrN + Cr_2O_3 + Cr_2N



Les spectres de diffraction X effectués sur les produits obtenus entre 600° et 700°C comportent des raies très larges correspondant à celles d'une phase cubique encore mal organisée. Dans les produits préparés à 800°C cette phase cubique est beaucoup mieux cristallisée ; et son diagramme de diffraction X ne révèle que les raies fines du nitrure CrN. A titre d'exemple , nous donnons sur la figure 2 les enregistrements des diagrammes de diffraction X effectués sur les résidus de nitruration de l'oxalate complexe à 600°C et 800°C. La nitruration à plus haute température conduit à des résidus polyphasés dans lesquels on trouve, à côté des raies du nitrure CrN, les raies très faibles du sesquioxyde Cr_2O_3 si on opère à 900°C, et des raies plus intenses attribuables à l'oxyde Cr_2O_3 d'une part et au nitrure Cr_2N d'autre part, lorsque la nitruration a été effectuée à 1000°C.

Par ailleurs la fixation de l'azote commence dès 600°C ainsi qu'en témoignent nos déterminations analytiques . Nous avons représenté sur la figure 3 les variations des quantités d'azote et de métal qui entrent dans la composition des résidus obtenus entre 600°C et 900°C. La comparaison entre ces différentes courbes fait apparaître une différence de comportement entre le trioxalate - chrome(III) d'ammonium et l'oxyde de chrome(III) hydraté lors de leur nitruration.

En effet, dans les produits obtenus à partir de l'oxyde hydraté, les proportions d'azote et de métal augmentent au fur et à mesure que l'on élève la température de nitruration ; toutefois, il faut mentionner un léger ralentissement dans cette progression dans le domaine de température compris entre 700°C et 800°C. Par contre, l'oxalate complexe traité dans les mêmes conditions conduit à des résidus pour lesquels les teneurs d'azote et de chrome atteignent des valeurs maxima qui se situent à 700°C pour l'élément non



métallique (% N, 19,9) et 800°C pour le métal (% Cr : 78,9). Il faut bien remarquer en outre que les différentes compositions obtenues à ces deux températures ne correspondent pas à celle du nitrure pur CrN (% Cr : 78,78 - % N : 21,22). Si nos déterminations analytiques ne nous ont pas permis de fixer les proportions des différentes phases présentes dans les résidus obtenus à 1000°C, malgré tout nous avons pu constater une baisse sensible de la teneur en azote dans de tels résidus.

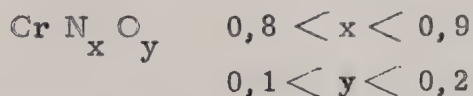
4. 3. - Discussion des résultats.

Dans les travaux antérieurs relatifs à sa préparation, le nitrure de chrome CrN , résulte le plus souvent de l'action de l'ammoniac ou de l'azote sur du chrome métallique pulvérulent à des températures comprises entre 800°C et 1200°C. Cependant à côté du nitrure cubique CrN il apparaît souvent dans les produits d'une telle réaction un peu de nitrure hexagonal Cr_2N ; en effet, si on veut effectuer la nitruration du métal avec une vitesse suffisante il faut opérer à des températures où la dissociation du nitrure CrN devient appréciable. Pour obtenir un produit monophasé, on est contraint de travailler sous pression d'azote pur à une température voisine de 1000°C.

A notre connaissance la nitruration des composés oxygénés du chrome, notamment des oxydes, ne semble pas avoir jusqu'ici retenu l'attention. Seule une publication ancienne de GUNTZ (29) signale que le chlorure de chromyle peut réagir avec de l'ammoniac pour donner du nitrure.

Nos résultats montrent cependant qu'un sesquioxyde de chrome réactif, provenant de la pyrolyse d'un sel organique complexe ou d'un oxyde hydraté se combine avec l'ammoniac dès 600°C. En réalité les produits préparés à cette température relativement basse sont constitués non seulement par la phase cubique finement cristallisée correspondant à celle du nitrure CrN mais aussi par de l'oxyde de chrome, qui n'a pas encore réagi avec l'ammoniac. Si une telle phase dénuée de toute organisation cristalline n'apparaît pas sur les clichés de diffraction X dans ces conditions, il suffit de la faire cristalliser en la soumettant à un recuit en atmosphère d'azote à une température de 800°C afin de pouvoir la mettre en évidence par analyse radiocristallographique ; nous avons pu vérifier en effet que pendant un tel traitement l'azote n'exerce aucune action nitrurante.

Par contre, les analyses chimique et cristallographique effectuées sur les produits bien cristallisés obtenus entre 700°C et 800°C montrent que l'on a affaire à de véritables oxynitrures de chrome qui peuvent retenir dans leur réseau cristallin cubique des proportions notables d'oxygène. De tels composés auxquels on peut attribuer la formule suivante :



n'avaient jamais été signalés jusqu'à présent. En outre, nos conditions de travail ne nous ont pas permis de préparer le nitrure pur CrN exempt d'oxygène.

En dépit de sa brièveté, cette étude fait ressortir l'importance de la réactivité vis-à-vis de l'ammoniac, présentée par un oxyde de chrome encore mal organisé provenant de la pyrolyse d'un sel organique complexe ou d'un oxyde hydraté. C'est en grande partie finalement parce qu'une telle phase perd sa réactivité lorsqu'elle cristallise sous l'effet d'une élévation de température que la proportion d'azote fixé devient moins importante et que le sesquioxyde Cr_2O_3 apparaît dans les résidus obtenus à 900°C et 1000°C. La dissociation de l'oxynitrure de chrome, déjà sensible dès 800°C,

contribue également à abaisser la teneur en azote des produits provenant de la nitruration de l'oxalate complexe à partir de 800°C et provoque l'apparition du nitrure Cr_2N si la nitruration est effectuée à 1000°C.

La réaction de l'ammoniac avec un oxyde de chrome réactif résulte donc de la compétition qui s'engage entre trois phénomènes : la nitruration proprement dite, la cristallisation de l'oxyde qui n'a pas encore réagi, et la dissociation du nitrure déjà formé.

CHAPITRE IV.

INFLUENCE D'UN TRAITEMENT A 1000°C SUR LES
PHASES SOLIDES OBTENUES LORS DE LA NITRU-
RATION A PLUS BASSE TEMPERATURE.

Comme nous venons de le voir, la nitruration d'un certain nombre d'oxydes métalliques, conduit en premier lieu à un mélange d'oxyde et de nitrure, puis à un oxynitrure, et enfin, quelquefois, au nitrure pur. Par ailleurs, nous avons souligné, dans notre premier chapitre, que certaines de ces phases étaient susceptibles de se décomposer si elles étaient chauffées sous vide, en atmosphère inerte ou réductrice à des températures relativement basses (voisines de 1000°C). L'élimination d'azote, qui intervient alors, entraîne des modifications profondes de composition et de réseau cristallin.

Il était donc intéressant d'examiner l'effet de traitements thermiques analogues non seulement sur les produits monophasés tels que les oxynitrures mais aussi sur les mélanges intimes d'oxydes et de nitrures que nous obtenions. Notre attention s'est portée plus spécialement sur les composés du vanadium, du niobium et du chrome. En effet, l'azote est lié au titane avec une telle solidité que les recuits aux températures envisagées (1000°C) sont pratiquement sans effet sur les oxynitrures de titane que nous avons pu préparer.

1. - VANADIUM.

Lors de la nitruration du métavanadate d'ammonium, nous avons obtenu des résidus constitués soit par un mélange de sesquioxyde V_2O_3 et du nitrure V N si la nitruration était effectuée par de l'azote et de l'hydrogène, soit par un oxynitrure de vanadium si la nitruration était réalisée par l'ammoniac et de l'hydrogène.

Nous avons soumis ces deux types de résidus à un recuit à 1000°C dans une atmosphère réductrice (H_2) pendant une cinquantaine d'heures.

1.1. - Cas du mélange $\text{V}_2\text{O}_3 + \text{V N}$.

Les résultats sont consignés dans le tableau XII.

TABLEAU XII.

Essai	Analyse du produit de départ				Durée chauffage 1000°C	Analyse du produit obtenu			
	% V	% N	% O	nature des phases		% V	% N	% O	Nature des phases
1	70,77	6,62	22,61	V_2O_3 + VN	60 h.	81,0	12,86	6,11	CFC a = 4,123 VN _{0,58} O _{0,24}
2	70,15	9,55	20,3	V_2O_3 + VN	40 h.	80,26	18,56	1,18	CFC a = 4,106 VN _{0,84} O _{0,05}

Le traitement par l'hydrogène revient finalement à transformer le mélange de sesquioxyde V_2O_3 et de nitrure VN en un oxynitrure de vanadium cristallisant dans le système cubique du type NaCl. Il faut remarquer que le paramètre du réseau est assez différent de celui du nitrure pur (a = 4,139 Å) ou de celui des oxynitrures que nous avons obtenus lors de la nitruration du métavanadate d'ammonium (4,130 - 4,135 Å). Par ailleurs si un tel recuit effectué en atmosphère réductrice s'accompagne d'une élimination importante d'oxygène (le pourcentage passe de 20 à 1), on constate une nette augmentation de la proportion d'azote qui provient de l'hydrogène de qualité industrielle que nous avons employé et qui contient environ 5000 ppm d'azote. Il n'est donc pas exclu d'admettre qu'il se produit également une nitruration partielle au cours d'un tel recuit.

Nous avons voulu aussi voir ce qu'il advenait d'un mélange de sesquioxyde et de nitrure que nous avons préparé synthétiquement à partir des deux composés finement broyés, soumis à un traitement analogue. L'examen du résidu obtenu alors montre que la réaction est très incomplète ; si on part en effet d'un mélange titrant 71,15 % V et 6,5 % N, et si on le chauffe pendant 65 heures à 1000°C le produit obtenu est encore constitué par un mélange d'oxyde V_2O_3 et de nitrure VN ; il titre 76,96 % de vanadium.

1.2. - Cas des oxynitrures de vanadium.

Les différents oxynitrures de vanadium formés au cours de la nitruration du métavanadate d'ammonium, subissent également une transformation lorsqu'ils sont soumis à un recuit en atmosphère réductrice. Si le composé conserve son réseau cristallin cubique du type NaCl, son paramètre diminue légèrement de 4,13 Å à 4,10 Å. Par ailleurs un tel traitement élimine très peu d'azote mais enlève une forte proportion d'oxygène.

Par exemple, le chauffage de l'oxynitrure $\text{VN}_{0,90}\text{O}_{0,1}$ pendant 20 heures à 1000°C conduit à l'oxynitrure $\text{VN}_{0,85}\text{O}_{0,05}$.

On peut donc espérer préparer toute une série d'oxynitrures dont la composition pourra varier dans certaines limites en choisissant convenablement la durée du recuit sous hydrogène à 1000°C.

1.3. - Discussion des résultats.

En définitive, nous aboutissons toujours à un oxynitrure de vanadium cristallisant dans le système cubique quand nous soumettons à un chauffage en atmosphère réductrice à 1000°C pendant une cinquantaine d'heures soit un mélange d'oxyde et de nitrure, soit un oxynitrure de vanadium.

Ici encore les oxynitrures obtenus ne correspondent pas aux produits signalés par EPELBAUM et ORMONT dont la composition et le réseau cristallin sont intermédiaires entre celui du monoxyde VO et du nitrure VN.

En réalité, nous avons plutôt affaire à des empilements d'atomes d'oxygène, d'azote et de vanadium qui occupent partiellement ou totalement les nœuds d'un réseau cubique du type NaCl. Dans de tels arrangements cristallins il n'est évidemment plus question d'établir une distinction très nette entre un oxyde et un nitrure. Par ailleurs il n'est pas impensable que certains nœuds vacants du réseau d'un nitrure non stoechiométrique soient occupés par de l'oxygène moyennant une certaine contraction ou dilatation du réseau ; en effet il faut se rappeler qu'aussi bien la phase VN que la phase VO peuvent être homogènes pour un grand domaine de composition.

Il n'est donc pas surprenant que nous ayons pu, soit en nitrurant le métavanadate d'ammonium, soit en éliminant de l'oxygène et un peu d'azote par des traitements thermiques convenables obtenir toute une gamme d'oxynitrurés de vanadium qui, à notre connaissance, n'avaient jamais été signalés jusqu'à présent.

En effet, EPELBAUM et ORMONT (14) avaient déjà montré que le monoxyde de vanadium VO et le nitrure de vanadium VN étaient miscibles en toutes proportions à l'état solide. De ce fait la substitution d'une partie de l'azote dans le nitrure VN par de l'oxygène pouvait conduire à toute une série d'oxynitrures dont la composition était comprise entre celle des composés stoechiométriques VO et VN. Cependant, nos résultats permettent d'étendre le domaine des oxynitrures à des phases cristallisant toujours dans le système cubique mais dont la composition n'est pas nécessairement intermédiaire, entre celle du monoxyde et du nitrure.

2.- NIOBIUM.

Les différents oxynitrures de niobium que nous avons préparés par nitruration de l'oxyde hydraté entre 800°C et 1000°C ont été soumis à des recuits en atmosphère d'hydrogène à 1000°C pendant des périodes variant de 20 à 50 heures.

Pour ceux de nos produits qui contiennent encore des proportions notables d'oxygène (4-5 %) un tel traitement thermique provoque une élimination partielle d'oxygène et d'azotes l'accompagnant d'une dislocation complète du réseau cristallin cubique. Par exemple, l'oxynitrure $Nb_{0,73}N_{0,76}O_{0,23}$ (% Nb : 82,55 - % N : 12,96 - % O : 4,5) (essai N° 2 - tableau X) chauffé pendant 20 heures à 1000°C en atmosphère d'hydrogène conduit à un résidu (% Nb : 86,70 - % N : 11,80 - % O : 2,5) constitué par un mélange des nitrures de niobium ϵ - δ' et γ dont l'analyse radiocristallographique est donnée dans le tableau XIII.

Ces résultats sont en accord avec ceux de BRAUER (21) qui estimait que les oxynitrures de niobium, de composition analogue aux nôtres, ne présentaient pas une grande stabilité thermique. Selon cet auteur, par chauffage à 1000°C ou à plus haute température, en atmosphère d'hydrogène, d'argon ou sous vide, ces produits se décomposent en nitrures simples (δ' - γ - ϵ et δ) et en oxyde NbO_2 (cette dernière phase n'est cependant pas décélée sur les spectres X de nos produits).

TABLEAU XIII.

		ϵ Nb N		γ Nb N		δ' Nb N	
d Å	I	d Å	I/I ₁	d Å	I/I ₁	d Å	I/I ₁
2,766	F	2,8	30			2,764	F
2,558	m	2,55	5			2,554	m
2,514	F			2,49	100		
2,325	T.F.					2,336	T.F.
2,185	m			2,17	60		
2,155	f			2,15	10		
1,880	F	1,87	90			1,885	F
1,546	m			1,545	10		
1,534	m			1,531	80		
1,496	F					1,499	F
1,475	F	1,47	90				
1,383	f					1,388	t.f.
1,317	m			1,317	80		
1,305	F	1,30	100	1,301	10	1,307	m
1,281	f					1,282	t.f.
1,256	f	1,25	1	1,255	20		
1,248	m					1,251	m
1,218	f	1,21	10			1,22	t.f.
1,1626	m	1,16	20			1,164	f

Par contre, les oxynitrures de niobium contenant moins d'oxygène (2 % environ) que nous avons pu préparer à 1000°C résistent mieux à l'action de la chaleur. La proportion d'azote et d'oxygène éliminé lors d'un tel recuit est beaucoup moins importante que dans le premier cas. Le réseau cristallin subit simplement une dilatation sans pour autant cesser d'être cubique. Ainsi l'oxynitrure NbN_{0,98}O_{0,17} (% Nb : 84,90 - % N : 12,56 - % O : 2,54, a = 4,350 Å) traité par de l'hydrogène pendant 50 heures à 1000°C se transforme en un autre oxynitrure :

Nb_{0,90}O_{0,13} (% Nb : 86,23 - % N : 11,77 - % O : 2,0 - a = 4,380 Å).

3. - CHROME.

Dans notre premier chapitre, nous avons souligné que la dissociation thermique des nitrures de chrome CrN et Cr_2N devenait appréciable aux environs de 1000°C . Poursuivant notre étude sur l'influence de recuit sur les nitrures que nous avons préparés, il nous est apparu intéressant d'examiner également le comportement du chrome.

Nous nous sommes aperçu alors que les différents nitrures de chrome cristallisant dans le système cubique, préparés selon les méthodes indiquées dans notre chapitre III conduisaient à du chrome métallique lorsqu'ils étaient chauffés à 1000°C dans un courant d'hydrogène pendant une cinquantaine d'heures. Par exemple, l'oxynitrure de chrome (% Cr: 78,15, % N: 17,23) porté à 1000°C pendant 54 heures en atmosphère d'hydrogène produit une poudre métallique de chrome à 99,3 %.

Il faut mentionner en outre qu'il n'est pas nécessaire de soumettre le nitrure CrN à un tel traitement pour aboutir au métal. En effet, on peut arriver au même résultat en partant d'un mélange de nitrures ($\text{CrN} - \text{Cr}_2\text{N}$) et d'oxyde (Cr_2O_3) ; le métal obtenu alors titre 98 %.

CONCLUSIONS GÉNÉRALES.

Les travaux antérieurs que rappellent brièvement notre premier chapitre sur l'obtention et les caractéristiques des nitrures de titane, vanadium, niobium et chrome fournissent déjà bon nombre de renseignements sur la structure et la stabilité de ces phases. Il semble cependant que les auteurs se soient peu intéressés à l'action de l'ammoniac sur les oxydes, sans doute parce que, dans ces conditions, on aboutit plus facilement à des oxynitrures qu'à des nitrures purs.

Notre premier chapitre fait également état d'un essai de prévision thermodynamique des réactions de nitruration des oxydes à partir des données de la littérature. Les résultats de ces calculs sont malgré tout très aléatoires pour plusieurs raisons : 1) d'une part, les valeurs d'énergie libre de formation de certains nitrures ne sont pas connues avec précision (en particulier pour VN) ; 2) d'autre part, les conditions de nitruration par l'ammoniac sont impossibles à fixer en raison de l'incertitude relative à la dissociation de ce réactif pour une expérience effectuée à une température donnée ; 3) enfin, l'absence de valeurs thermodynamiques sur les phases intermédiaires d'oxynitrures et également sur les oxydes mal cristallisés soumis à la nitruration enlève toute rigueur aux calculs effectués. Rappelons à ce propos le travail de KRISCHNER et TORKAR (18) sur l'alumine microcristalline dont le résumé commence par cette phrase générale fort pertinente : "Les calculs thermodynamiques des réactions à l'état solide diffèrent parfois considérablement des valeurs déduites de l'expérience réelle, parce que les données thermochimiques ont été obtenues à partir de préparations stables bien cristallisées, tandis que dans les réactions réelles des substances actives sont généralement présentes".

De nos prévisions thermodynamiques très approximatives en raison des causes d'erreur rappelées ci-dessus, il est néanmoins raisonnable d'escompter une nitruration des oxydes à des températures de l'ordre de 1000°C et des réactions beaucoup plus faciles avec l'ammoniac qu'avec le mélange azote et hydrogène. C'est bien ce que confirment les résultats exposés au chapitre III.

Dans le deuxième chapitre de notre Mémoire, nous donnons quelques détails sur nos techniques expérimentales. Généralement fort simples et classiques, elles n'appellent aucun commentaire particulier, à l'exception de la méthode de dosage de l'azote dans les produits de nitruration. BRAUER et ses collaborateurs ont insisté à plusieurs reprises sur la supériorité de la méthode de DUMAS vis-à-vis de la méthode de KJELDAHL lorsqu'il s'agit de doser des nitrures métalliques. Nos propres résultats confirment tout à fait ce point de vue. Pourtant, lorsqu'il s'agit de phases mal cristallisées obtenues aux températures inférieures à 800°C, leur réactivité est telle que la dissolution dans les acides est rapide ; la méthode Kjeldahl donne alors des résultats très acceptables. Ces derniers, dans le cas particulier des oxynitrures de chrome sont même beaucoup plus reproductibles que ceux obtenus par micro-Dumas.

Le troisième chapitre résume les résultats de nos expériences de nitruration. Conformément aux prévisions "qualitatives" de notre étude thermodynamique, l'ammoniac est un meilleur agent de nitruration des oxydes que les mélanges azote + hydrogène : l'ayant suffisamment démontré dans le cas du vanadium, nous n'avons pas jugé utile de multiplier de tels essais comparatifs avec les autres métaux et nous ne faisons état pour ceux-ci, que de l'action nitrurante du mélange ammoniac-hydrogène.

La nitruration des oxydes étudiés commence à des températures relativement basses : 600°C pour le chrome, 700°C pour le titane et le vanadium, 800°C pour le niobium. Il se forme d'abord un oxynitrure qui évolue lorsqu'on poursuit la nitruration jusqu'à 1000°C, vers le nitrure pur exempt d'oxygène, dans le cas du vanadium, ou vers des oxynitrures très pauvres en oxygène pour les autres cas.

Ces résultats sont en bon accord avec un certain nombre de travaux antérieurs mais remarquons qu'à l'exception de BRAUER et ses collaborateurs, les auteurs s'intéressant surtout à la préparation de nitrures purs n'ont pas attaché beaucoup d'importance à la formation des oxynitrures intermédiaires. En particulier les oxynitrures de chrome ne semblent pas avoir été signalés jusqu'à présent.

Remarquons enfin que la réactivité de l'oxyde soumis à la nitruration ne semble pas d'importance significative dans le cas du vanadium ou du titane ; l'affinité de ces métaux pour l'azote est telle que l'ammoniac réagit sensiblement aussi vite avec l'oxyde bien cristallisé

qu'avec un oxyde désorganisé et par conséquent plus réactif, que l'on obtient en pyrolysant un complexe organique. Dans les cas du niobium et du chrome au contraire, où l'on a avantage à travailler à une température relativement basse (800°C) pour éviter la destruction du nitrure, la mise en œuvre d'un oxyde réactif se révèle particulièrement avantageuse. En fait, nos expériences de nitruration d'oxyde de chrome réactif semblent bien démontrer que la substitution d'azote à l'oxygène qui commence à basse température se trouve ralentie par la cristallisation de l'oxyde lorsque la température s'élève et ensuite intervient la dissociation du nitrure déjà formé. Ainsi croyons-nous pouvoir expliquer la grande difficulté à laquelle nous nous heurtons dans nos essais d'obtention de nitrure pur CrN à partir d'un composé oxygéné.

Dans un quatrième et dernier chapitre, nous examinons l'évolution des phases obtenues à basse température lorsqu'on les soumet, pendant une cinquantaine d'heures, à un traitement par l'hydrogène à 1000°C . Sans effet sur les oxynitrures de titane, ce recuit réducteur conduit à des résultats intéressants dans le cas des composés du vanadium ou du niobium et à un phénomène tout à fait imprévu dans le cas du chrome.

Les oxynitrures de vanadium aussi bien que les mélanges intimes de sesquioxyde V_2O_3 et de nitrure VN conduisent alors, sous hydrogène, à 1000°C , à des oxynitrures de composition et de structure différentes. Dans le cas des oxynitrures de niobium, nos résultats confirment les publications récentes de BRAUER qui admet que les phases riches en oxygène (5 % mole) se décomposent par chauffage à haute température (21) sous vide, en atmosphère inerte ou réductrice.

Quant aux oxynitrures de chrome ou aux mélanges CrN , Cr_2N , Cr_2O_3 ils conduisent, dans les conditions précitées, au chrome métallique presque pur.

Ainsi se trouve établi par nos résultats confirmant et complétant certains travaux antérieurs, que les traitements thermiques à haute température de phases obtenues entre 500 et 1000°C provoquent en atmosphère réductrice de profondes modifications de ces phases. Il n'est donc pas légitime de parler simplement dans ce cas de "recristallisation" comme l'ont fait EPELBAUM et ORMONT.

Nous ferons remarquer pour conclure que la nitruration des oxydes par l'ammoniac ne conduit pas en général à des produits aussi simples que leur carburation par les mélanges méthane-hydrogène (19). Il n'en demeure pas moins que les oxynitrures que l'on peut ainsi obtenir, dans le cas du titane, vanadium, niobium et chrome constituent des phases extrêmement intéressantes dont l'étude plus approfondie des propriétés ne saurait manquer de retenir l'attention dans un proche avenir.

BIBLIOGRAPHIE .

- (1) OLETTE M, ANCEY-MORET M.F., Rev. Met. 1963, 60, 569.
- (2) PEARSON J., ENDE U.J.C., J. Iron Steel Inst. 1953, 175, 52.
- (3) KUBASCHEWSKI C, CATTERALL J.A., Thermodynamic data of alloy, Pergamon, London 1956.
- (4) KUBASCHEWSKI C, EVANS E. LL., Metallurgical Thermochemistry Butterworth - Springer Ltd., London 1951.
- (5) U.S. Bureau of Mines, Bull. 1954.
- (6) RICHARDSON F.D., JEFFES J.H., J. Iron Steel Inst. 1948, 160, 261.
- (7) KUBASCHEWSKI C, DENCH W.A., J. Inst. Metals 1953, 82, 87.
- (8) SCHWARZKOPF P., KIEFFER R., Refractory Hard Metals, McMillan Company - New York 1953.
- (9) PASCAL P., Nouveau Traité de Chimie Minérale - Tome XII, 96-98
381-382
534-536.
- (10) PASCAL P, Nouveau Traité de Chimie Minérale - Tome IX, 135-138.
- (11) PASCAL P, Nouveau Traité de Chimie Minérale - Tome XIV, 338-340.
- (12) LOS ALAMOS SCIENTIFIC LABORATORY of The UNIVERSITY of CALIFORNIA. A Critical Review of Refractories, Part. II, 1962.
- (13) BADARD A., Thèse, LYON 1963.
- (14) EPELBAUM, V., CRMONT B., Acta Physicochim. U.R.S.S. 1947, 22, N° 2, 319 - 30.
- (15) HAHN H, Z. anorg. Chem. 1949, 258, 58-68.
- (16) EPELBAUM V., BRAGER A., Acta Physicochim. U.R.S.S. 1946, 21, 764 - 6.
- (17) SCHNELL W.D., Thesis, University of Freiburg, Berlin, 1960.
- (18) KRISCHNER H. et TORKAR K., Proceedings of Conference on Science of Ceramics - Oxford 1961.
- (19) CLAR E., Thèse LYON - 1964.
- (20) SCHÖNBERG, Acta Chemica Scandinavica 1954, 8, 208-212.
- (21) BRAUER G., ESSELBORN R., Z. anorg. Chem. 1961, 308, 52-61.
- (22) BRAUER G., Journal of The Less Common. Metals 1960, 2, 131-137.
- (23) PÂRIS J. - Thèse LYON 1963.
- (24) DOUGLAS D.L., G.R. St-PIERRE, R. SPEISER, Met. Soc. Conf. 1961, 9, 705-20.
- (25) COLLONGUES R., GILLES J-C. et LEJUS A.M., Bull. Soc. Chim. France 1962, 11-12, 2113.

- (26) SCHMITZ - DUMONT, C., et STEINBERG K., Naturwissenschaften
1954, 41, 117.
- (27) DUWEZ P., et CDELL F., J. Electrochem. Soc. 1950, 97, 299.
- (28) WYSS R., Ann. Chim. 1948, 12, 215 - 242.
- (29) GUNTZ A.N., Compt.-rend. 135, 739, 1902.
- (30) GENDREL P., Thèse Paris, 1964.
- (31) FRIEDRICH E., et SITTIG L., Z. anorg. Chem. 1925, 143, 293-320.
- (32) VAN ARKEL, Physica 1924, 4, 286.
- (33) TAYLOR A., SINCLAIR H., Proc. Phys. Soc. (London) 1945, 57,
126-135.
- (34) HOCH M., DINGLEDY D.P. et JOHNSTON E.L., J. Am. Chem.
Soc. 1955, 77; 304-6.
- (35) SANO Nippon Kwagaku Kwai Shi. 1937, 58, 981.
- (36) OSWALD, PASCAL, P., Nouveau Traité de Chimie Minérale, Tome
XX, 255 - 257.

TABLE DES MATIERES.

	<u>Page :</u>
INTRODUCTION	1
CHAPITRE I. - Introduction bibliographique sur les caractéristiques principales et les voies d'obtention les plus générales des nitrures métalliques	3
1. - Caractéristiques des nitrures étudiés	4
1.1. - Structure	4
1.2. - Stabilité	7
2. - Principales voies d'obtention des nitrures	8
2.1. - Méthodes de préparation	8
2.1.1. - Obtention des nitrures à partir des oxydes métalliques	8
2.1.2. - Obtention des nitrures à partir des métaux ou de composés non oxygénés	9
2.2. - Examen des nitrures obtenus	10
3. - Conditions de formation des nitrures	11
3.1. - Résultats des calculs thermodynamiques	11
3.2. - Discussion des résultats	15
CHAPITRE II. - Techniques expérimentales et analytiques	17
1. - Obtention des nitrures métalliques	18
1.1. - Dispositif expérimental	18
1.2. - Marche d'une opération de nitruration	20
2. - Identification des phases obtenues	20
2.1. - Analyse radiocristallographique	20
2.2. - Techniques analytiques	20

	<u>Page :</u>
CHAPITRE III. - Obtention des nitrures et oxynitrures de Titane - Vanadium - Niobium - Chrome	23
1. - Titane	24
1.1. - Conditions de nitruration	24
1.2. - Examen des produits obtenus	24
1.3. - Discussion des résultats obtenus	25
2. - Vanadium	27
2.1. - Conditions de nitruration	27
2.2. - Examen des produits obtenus	27
2.3. - Discussion des résultats obtenus	29
3. - Niobium.	30
3.1. - Conditions de nitruration	30
3.2. - Examen des produits obtenus	31
3.3. - Discussion des résultats obtenus	32
4. - Chrome.	33
4.1. - Conditions de nitruration	33
4.2. - Examen des produits obtenus	33
4.3. - Discussion des résultats	36
CHAPITRE IV. - Influence d'un traitement à 1000°C sur les pha- ses solides obtenues lors de la nitruration à plus basse température	39
1. - Vanadium.	40
1.1. - Cas du mélange $V_2O_3 + VN$	40
1.2. - Cas des oxynitrurés de vanadium	42
1.3. - Discussion des résultats	42
2. - Niobium	43
3. - Chrome	45
CONCLUSIONS	47
BIBLIOGRAPHIE	51
TABLE des MATIERES	53

Vu :
Les Membres du Jury,
R.A. PÂRIS
J.C. MERLIN
J. COLONGE

Vu et approuvé :
Le Doyen de la Faculté des Sciences ,
J. BRACONNIER.

Vu et accordé le permis d'imprimer :
LYON, le 4 Mars 1965.

Le Recteur,
Président du Conseil de l'Université,
P. LOUIS.

